

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

②①

N° 78 20039

⑤④ Nouvelles compositions de blanchiment parfumées.

⑤① Classification internationale (Int. Cl.²). D 06 L 3/02.

②② Date de dépôt 5 juillet 1978, à 15 h 41 mn.

③③ ③② ③① Priorité revendiquée : *Demande de brevet déposée aux Etats-Unis d'Amérique le
26 juillet 1977, n. 819.517 au nom de l'inventeur.*

④① Date de la mise à la disposition du
public de la demande B.O.P.I. — «Listes» n. 8 du 23-2-1979.

⑦① Déposant : POLAK'S FRUTAL WORKS INCORPORATED, résidant aux Etats-Unis
d'Amérique.

⑦② Invention de : Robert Santora DeSimone.

⑦③ Titulaire : *Idem* ⑦①

⑦④ Mandataire : Cabinet J. R. Bossard.

La présente invention est relative à la préparation de solutions de blanchiment contenant des huiles parfumées destinées à masquer la déplaisante odeur de chlore qui est la caractéristique de ces solutions.

5 En parfumerie, le problème que l'on rencontre avec les solutions de décoloration aux hypochlorites alcalins se décompose en deux parties.

En premier lieu, ces solutions sont des systèmes aqueux et comme la plupart des compositions odoriférantes ne sont pas solu-
10 bles dans des systèmes aqueux, on doit utiliser un agent surfactif approprié pour assurer la dispersion du parfum dans le décolorant de manière à former une émulsion stable. L'agent surfactif doit être insensible à la forte action oxydante et alcaline de l'agent décolorant.

15 En second lieu, on doit utiliser de même des huiles ou compositions parfumées qui demeurent inaltérées par l'action oxydante du décolorant.

Si l'agent surfactif ou le parfum est instable en présence de l'hypochlorite alcalin, l'effet du parfum est perdu. Un problème
20 plus sérieux encore cependant résulte du fait que l'hypochlorite alcalin est consommé par la réaction avec l'additif de sorte qu'ainsi la puissance de la solution est abaissée ce qui la rend inefficace pour son application comme agent décolorant ou désinfectant domestique.

25 La notion de composition de blanchiment parfumée a déjà fait l'objet d'études avancées. Par exemple le brevet US 3.684.722 décrit une solution de blanchiment aux hypochlorites alcalins épaissie par un mélange d'un savon alcalin et d'un oxyde d'amine ou d'une bétaine à longue chaîne substituée, qui peut être parfumée, mais
30 dans ce cas, l'addition du parfum conduit à une réduction de la stabilité de la solution épaissie. Le brevet US 3.876.551 décrit la préparation de compositions semblables, à base d'oxydes d'amine, mais sans le savon alcalin. Il est indiqué que l'omission du savon est désirable pour que les huiles parfumées conservent des odeurs
35 de "propreté fraîche", "florale", "boisée", "musquée", ou "de citronnelle" de manière appropriée.

Aucune des publications précitées ne semble cependant avoir conduit à une solution du problème de la stabilité à long terme. Elles ne contiennent aucune proposition selon laquelle la

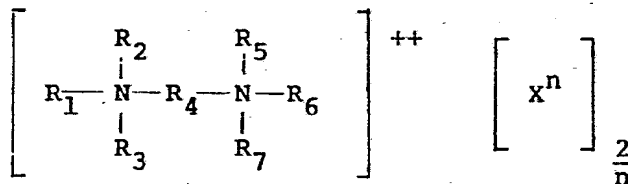
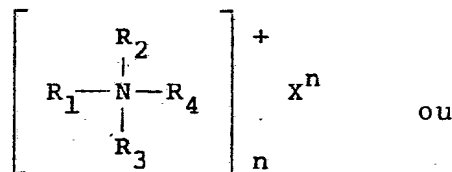
puissance du décolorant demeure pratiquement non affectée ou que les caractéristiques odoriférantes des huiles parfumées demeurent non affectées par un stockage à long terme.

La présente invention vise précisément des compositions décolorantes aux hypochlorites parfumées qui sont stables sur des périodes de temps relativement longues.

L'invention vise également des compositions décolorantes parfumées ayant une grande variété d'odeurs.

Un autre but de l'invention est de fournir des surfactifs capables d'assurer la dispersion des huiles parfumées dans une solution de blanchiment d'hypochlorites et qui soit à la fois inertes vis à vis de l'action oxydante du décolorant sur des longues périodes de temps.

On obtient ces résultats selon l'invention en dispersant une huile parfumée dans une solution aqueuse d'un hypochlorite alcalin, en utilisant comme agent dispersant un composé d'ammonium quaternaire ayant la formule générale :



dans lesquelles R_1 est un groupe alkyle ou aromatique contenant de 1 à 20 atomes de carbone, R_2 à R_7 sont choisis dans le groupe constitué par les groupes alkyles et aromatiques contenant environ 1 à 14 atomes de carbone, les groupes cycloalkyles contenant environ 5 à 18 atomes carbone, les groupes alkaryles contenant 7 à 10 atomes de carbone, et les groupes pyridyles, tandis que X est choisi entre les anions fluorure, chlorure, nitrate, sulfate,

méthyl-sulfate, carbonate, sulfonate, chlorate et hydroxyde et n est choisi entre 1 ou 2 et est égal à la valence de X.

Des ammoniums quaternaires typiques utilisables dans les compositions de blanchiment selon l'invention sont le chlorure d'hexadécyl-triméthyl-ammonium, le chlorure de dodécyl-triméthyl-ammonium, le chlorure de pentadécyl-triéthyl-ammonium, le chlorure de diméthyl-stéaryl-benzyl-ammonium, le chlorure de tétradécyl-triméthyl-ammonium, le chlorure d'hexadécyl-triméthyl-ammonium et leurs mélanges. Deux composés quaternaires préférés sont le chlorure d'hexadécyl-triméthyl-ammonium et le chlorure de dodécyl-triméthyl-ammonium.

Les huiles parfumées convenables pour la mise en oeuvre de l'invention sont les matières résistantes aux effets oxydants du décolorant ou à l'action alcaline de la solution d'hypochlorite alcalin. Dans la présente description, le terme "parfum" ou "huiles parfumée" désigne à la fois les composés individuels, non mélangés, et les compositions mélangées contenant un certain nombre de composés chimiques spécifiques et identifiables. Les classes préférées d'ingrédients satisfaisant à ces exigences sont les matières telles que les composés azotés hétérocycliques aromatiques, par exemple les quinoléines, les pyridines et les pyrazines, les acétals aliphatiques ou aromatiques, les éthers aliphatiques ou aromatiques, les nitriles aliphatiques ou aromatiques, les alcools tertiaires et les oxydes cycliques. IL est bien évident que tous les composés rentrant dans ces classes ne constituent pas des huiles parfumées utilisables mais on peut utiliser n'importe lequel de ces composés qui soit par ailleurs utilisable et ne contienne pas de groupes substituants sensibles aux hypochlorites alcalins ou aux alcalis. Les groupes substituants sensibles et qui ne peuvent pas être présents sont les groupes tels que les groupes méthylène actifs voisins d'un cycle aromatique, les esters, les doubles liaisons C-C, les cétones ou les aldéhydes comportant des hydrogènes énolisables, les alcools primaires ou secondaires.

Parmi les huiles parfumées particulières trouvées stables au contact de solutions d'hypochlorites métalliques alcalins liquides, on peut citer le 1,8-cinéole, la 2-isobutyl-quinoléine, la 2-hexyl-pyridine, le dihydro-8-terpinéol, le tétrahydro-linalol, l'éther paracrésyl-méthyllique, l'hépanal-diéthyl-acétal, l'éther bêta-naphtyl-méthyllique, le cédrool, la diphenyl cétone, le dihydroanéthole, l'acétaldéhyde, l'éthyl-bêta-phényl-éthyl

acétal, l'éther résorcinol diméthylrique, l'oxyde de diphényle, le tertio-amyl-cymène, le diméthyl-phényl-carbinol, la 2-éthyl-3,5-diméthyl-pyrazine, le 1,3,4,6,7,8-hexahydro-4,6,6,7,8,8-hexaméthyl cyclopenta-gamma-2-benzopyrane et l'éther méthyl-phényl-éthylrique.

Une solution typique d'hypochlorite alcalin utilisée comme décolorant domestique contient environ 5% d'hypochlorite de sodium. On peut cependant utiliser des solutions allant de 1 à 15% d'hypochlorite. On peut utiliser n'importe lequel des hypochlorites alcalins mais sion préfère l'hypochlorite de sodium.

La quantité de sel d'ammonium quaternaire nécessaire pour disperser l'huile parfumée dans la solution de blanchiment aqueuse est de 0,025 à 1% par rapport au poids de la solution d'hypochlorite alcalin. Bien que la quantité précise puisse varier selon les cas, selon la quantité et le type d'huile parfumée utilisée et selon le type de dispersion désirée, on peut considérer comme une règle que la quantité de dispersant employée n'est pas supérieure à environ 3 fois de le poids de l'huile parfumée utilisée.

La quantité d'huile parfumée ajoutée à la solution de blanchiment dépend du type d'huile utilisée et de la puissance ou de l'effet odoriférant désiré. Comme la plupart des huiles parfumées sont relativement coûteuses par rapport au prix de la solution de blanchiment, la limite supérieure de la quantité d'huile parfumée ne peut habituellement pas dépasser environ 0,5% par rapport au poids de la solution de blanchiment pour des raisons économiques. Normalement, la quantité doit être comprise entre environ 0,02 et 0,3% et de préférence entre environ 0,005 et 0,15%. Les exemples suivants illustrent l'invention sans la limiter. Les parties et les pourcentages sont en poids sauf indication contraire.

EXEMPLE 1

On prépare une composition parfumée à partir des matériaux suivants et dans les proportions indiquées :

	PARTIES
	<u>140</u>
Oxyde de diphényle	
Éther cédryl- méthylique	10
Tétrahydrolinalol	100
Acétaldéhyde-éthyl,béta-phényl-éthyl-	
5 acétal	30
1,8-cinéole	200
Tétrahydromuguol (du Codex)	50
Acétal de l'acétaldéhyde-méthyl-éthyli-	
que	10
10 1,1-diéthoxy-heptane	10
Acétal isobutanol diéthylique	220
Acétal phényl acétaldéhyde diméthylique	10
Acétal hydrotropique aldéhyde diméthyli-	10
que	
15 2-isobutyl-quinoléine	5
Acétate de dihydroterpinyle	10
Acétal résorcinol diméthylique	5

On ajoute cette composition parfumée en secouant bien à une concentration de 0,1% à une solution commerciale à 5,1% d'hypochlorite de sodium contenant 0,3% d'une solution aqueuse à 29% de chlorure d'hexadécyl-triméthyl-ammonium (vendue sous la marque ARQUAD 16-29 par la firme ARMAK INDUSTRIAL CHEMICALS - Division de AKZONA INC.). Après 14 mois de conservation à température ambiante à l'abri de la lumière, le mélange possède toujours une forte odeur de la qualité initiale de parfum. Un échantillon de la solution initiale non parfumée indique qu'une teneur de 3,7% en hypochlorite (72,5% de l'original) après une période de stockage de 14 mois tandis que l'échantillon parfumé indique une teneur de 2,7% en hypochlorite (soit 53% de l'original).

EXEMPLE 2

On prépare trois compositions parfumées contenant des proportions variables de :

35 Ether bêta-naphthyl éthylique
Tétrahydrolinalol
Ether paracrésyl-méthylique
Oxyde de diphényle
Acétaldéhyde-éthyl-béta-phényl-éthyl-acétal.

- On les ajoute en secouant à trois portions séparées ayant une concentration de 0,05% d'une composition deblanchiment liquide contenant chacune 0,05% de chlorure d'hexadécyl-triméthyl-ammonium et placées dans un four à 55°C. Après 72h dans ce four, les trois échantillons
- 5 conservent encore un certain parfum.

EXEMPLE 3

- On réunit les matières suivantes (3 gouttes) à 50cc d'une solution commerciale à 5,1% d'hypochlorite de sodium et on y ajoute 9 gouttes d'une solution à 29% de chlorure d'hexadécyl-triméthyl-ammonium
- 10 tout en secouant pour assurer la dispersion. On procède à des observations périodiques, comme indiqué ci-dessous, puis on laisse la solution reposer à température à l'abri de la lumière.

<u>COMPOSE</u>	<u>COMMENTAIRES</u>
15 Parfum de l'exemple 2	24-jours odeur toujours forte 3mois odeur toujours présente
Dihydroanéthole	3 mois odeur toujours forte
Ether résorcinol diméthylque	3 mois odeur toujours présente
Phénylacétaldéhyde diméthyl acétate	3 mois odeur toujours présente
Isobutyl quinoléine	3 mois odeur forte
20 1,1-diéthoxyheptane	3 mois ,une certaine odeur encore présente
Isobutanal diéthyl acétal	3 semaines, odeur forte 3 mois, légère odeur
Dihydroterpiny1-acétate	3 semaines,odeur toujours forte 3 mois odeur assez diminuée

EXEMPLE 4

On prépare trois compositions odoriférantes à partir des ingrédients suivants :

		PARFUM		
		n°1	n°2	n°3
	Huile d'eucalyptus (1,8-cinéole)	800	900	930
	Ether céryl-méthylrique	50	60	50
	Dihydroanéthole	10	40	19
	Tétrahydrolinalol	140	0	0
5	Tétrabutyl quinoléine	<u>0</u>	<u>0</u>	<u>0</u>
	Total	1000	1000	1000

- On ajoute chaque parfum à une solution commerciale à 5,1% d'hypochlorite à une concentration de 0,1% dans trois portions séparées de 50 ml contenant 0,05%, 0,3% et 0,15% respectivement d'une solution à 29% de chlorure d'hexadécyl-triméthyl-ammonium. Toutes les solutions sont pratiquement limpides au mélange des ingrédients. On procède à des observations périodiques des échantillons comme indiqué ci-dessous.
- 10

2398831

OBSERVATIONS

	% surfactif	OBSERVATIONS			
		2 semaines	2 mois	3 mois	6 1/2 mois
Parfum I	0,05	légèrement trouble, forte odeur	légèrement trouble, forte odeur	légèrement trouble, forte odeur	limpide, bonne odeur, légère précipitation dans le fond
	0,15	idem	idem	idem	limpide, bonne odeur légèrement trouble
	0,30	idem	idem	idem	limpide, forte odeur
Parfum II	0,05	limpide, forte odeur	limpide forte odeur	limpide forte odeur	limpide, bonne odeur, légère précipitation dans le fond
	0,15	idem	idem	idem	limpide, bonne odeur légèrement trouble
	0,30	idem	idem	idem	limpide, forte odeur
Parfum III	0,05	idem	idem	idem	limpide, forte odeur légère précipitation dans le fond
	0,15	idem	idem	idem	limpide, forte odeur légèrement trouble
	0,30	idem	idem	idem	limpide, forte odeur

EXEMPLE 5

On ajoute un parfum ayant la composition ci-après :

	1,8-cinéole	930 parties
	éther cédryl-méthylque	50 parties
5	dihydroanéthole	19 parties
	2-isobutylquinoléine	1 partie

à 0,05-5,0% d'une solution aqueuse d'hypochlorite de sodium contenant 0,2% de chlorure d'hexadécyl-triméthyl-ammonium et on agite le mélange jusqu'à homogénéité. Après 6 mois 1/2 de
10 stockage à température ambiante à l'abri de la lumière, on trouve que le mélange est relativement trouble mais que le parfum est fort.

EXEMPLE 6

15 On ajoute le parfum de l'exemple 5 à 0,2% à deux portions d'une solution commerciale à 5,1% de l'hypochlorite de sodium ,contenant 0,2 et 0,4% respectivement de chlorure d'hexadécyl-triméthyl-ammonium. La solution contenant 0,2% du composé quaternaire est initialement légèrement trouble, après mélange, tandis que celle
20 contenant 0,4% est limpide. Après 3 mois à température ambiante, la solution contenant 0,2% est trouble avec une forte odeur de parfum toujours présente tandis que la solution à 0,4% est opaque mais possède toujours une forte odeur de parfum.

EXEMPLE 7

25 On trouve qu'un mélange du parfum de l'exemple 5 à 0,05% et 0,2% de chlorure d'hexadécyl-triméthyl-ammonium dans une solution à 5,1% d'hypochlorite de sodium est limpide après le mélange initial. Au bout de 6 semaines une petite quantité de précipité gélatineux est présente , mais le parfum est toujours très fort. Au bout de
30 4 mois de stockage en conditions ambiantes, à l'abri de la lumière, la solution est légèrement trouble mais l'odeur est satisfaisante.

EXEMPLE 8

- a) On secoue une solution de 3 gouttes de diphényl-méthane et 9 gouttes d'une solution aqueuse à 30% de chlorure d'hexadécyle-triméthyl-ammonium dans 25 ml d'une solution à 5,1% d'hypochlorite de sodium, pour aider à la dispersion et on conserve pendant 4 mois à température ambiante point auquel l'odeur du diphényl-méthane est absente.
- b) On conserve à température ambiante pendant 4 mois une solution de 3 gouttes d'un mélange de 2,6-diméthyl-2-octanol et de tétrahydrolinalol (mélange connu dans le commerce sous la marque TETRAHYDROMUGUOL, du Codex) et 9 gouttes d'une solution aqueuse à 20% de chlorure d'hexadécyle triméthyl-ammonium, à la suite de quoi l'odeur du parfum est toujours forte et la puissance de l'hypochlorite de la solution soumise à l'essai représente 4,35% d'hypochlorite. La solution initiale à 5,1% d'hypochlorite après la même période de 4 mois indique à l'essai 4,85% d'hypochlorite. D'une manière semblable, on soumet à l'essai de stockage les parfums suivants avec les résultats indiqués :

20	MATIERE	PERIODE DE STOCKAGE	ODEUR	POURCENTAGE D'HYPOCHLORITE RESTANT
	-----	-----	-----	-----
	1,4-cinéole	4 mois	rien	-
	1,8-cinéole	4 mois	forte	-
	Acétaldéhyde-éthyl-méthyl-acétal	4 mois	forte	-
25	Ether bêta-phényl-éthyl-méthyl-lique	4 mois	forte	-
	Ether cédryl-méthyl-lique	4 mois	forte	4,05%
		6 mois	forte	-
	Oxyde de diphényle	4 mois	forte	-
30	Parfum de l'exemple 1	3 mois	forte	4,55%
	Parfum de l'exemple 1	4 mois	forte	4,10%
	2-isobutyl-quinoléine	4 mois	forte	4,05%
	Dihydroanéthole	4 mois	forte	4,35%
	Ether ortho-méthoxy-benzyl-lique	4 mois	forte	-
	1,1-diéthoxy heptane	4 mois	modérée	-

EXEMPLE 9

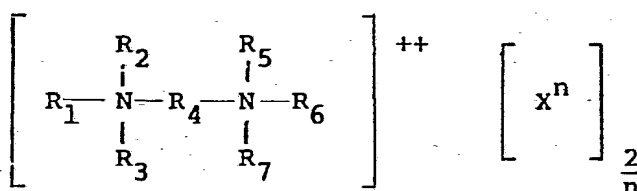
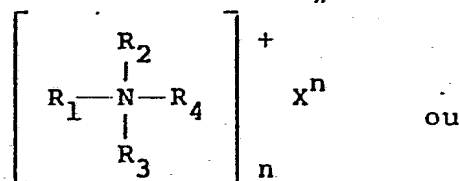
On ajoute un parfum ayant la composition de l'exemple 5 à raison de 0,05% à une solution à 5,0% d'hypochlorite contenant 0,2% de chlorure d'hexadécyl-triméthyl-ammonium (vendus sous la marque VARIQUAT E 228 par la firme Ashland Chemical Company) et on agite le mélange jusqu'à homogénéité. Après 6 mois 1/2 de stockage à température ambiante à l'abri de la lumière, on trouve que le mélange est relativement trouble mais que l'odeur persiste en puissance.

EXEMPLE 10

On ajoute une composition de parfum selon l'exemple 5 à raison de 0,05% à une solution à 5,0% d'hypochlorite de sodium contre 0,6% d'un mélange de chlorures de 5% octyle, 6% décyle, 51% dodécyle, 19% tétradécyle, 9% hexadécyle et 5% octadécyle triméthyl ammonium (vendu sous la marque ARQUAD C-33 par la firme ARMAK INDUSTRIAL CHEMICALS division of AKZONA INC.) et on agite le mélange jusqu'à homogénéité. Au bout de 6 mois 1/2 de stockage à température ambiante à l'abri de la lumière, le mélange a conservé sa puissance odoriférante.

REVENDICATIONS

1. Solution de blanchiment à base d'hypochlorite alcalin, contenant une huile parfumée destinée à masquer l'odeur de chlore et un agent dispersant pour cette huile parfumée, caractérisée en ce que ledit dispersant est un composé d'ammonium quaternaire ayant comme formules de structure :



dans lesquelles R_1 représente un groupe alkyle ou aromatique contenant environ 1 à 20 atomes de carbone, R_2 à R_7 sont choisis dans le groupe constitué par les groupes alkyle et aromatique contenant environ 1 à 14 atomes de carbone, les groupes cycloalkyle contenant environ 5 à 18 atomes de carbone, le groupes alkaryle contenant 7 à 10 atomes de carbone et les groupes pyridyle, X est choisi dans le groupe constitué par les anions fluorure, chlorure, nitrate, sulfate, méthyl-sulfate carbonate, sulfonate et hydroxyde et n est choisi entre 1 et 2 et est égal à la valence de X .

2. Solution de blanchiment selon la revendication 1, caractérisée en ce que la quantité d'huile parfumée présente est comprise entre 0,02 et 0,5% et la quantité de composé d'ammonium présente est comprise entre 0,025 et 1%.
3. Solution de blanchiment selon la revendication 2, caractérisée en ce que l'hypochlorite alcalin est l'hypochlorite de sodium.
4. Solution de blanchiment selon la revendication 3, caractérisée en ce que le composé d'ammonium quaternaire est le chlorure d'hexadécyl-triméthyl-ammonium.
5. Solution de blanchiment selon la revendication 3, caractérisée en ce que le composé d'ammonium quaternaire est le chlorure de dodécyl-triméthyl-ammonium.